

ETCHING LIQUID AND PRODUCTION OF SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT BY USING THIS LIQUID

Publication number: JP5005899 (A)

Publication date: 1993-01-14

Inventor(s): ENOMOTO TAKASHI; DANJIYOU KATSUSHI; SHIMAMUNE MASAYUKI

Applicant(s): CANON KK

Classification:

- International: C04B41/53; C04B41/91; C23F1/30; G02F1/1343; H01B5/14; H01B13/00; H01L31/18; H05K3/06; C04B41/53; C04B41/91; C23F1/10; G02F1/13; H01B5/14; H01B13/00; H01L31/18; H05K3/06; (IPC1-7): G02F1/1343; H05K3/06

- European: C04B41/53E4; C04B41/91; G02F1/1343B; H01L31/18J

Application number: JP19910218071 19910805

Priority number(s): JP19910218071 19910805; JP19900211626 19900813

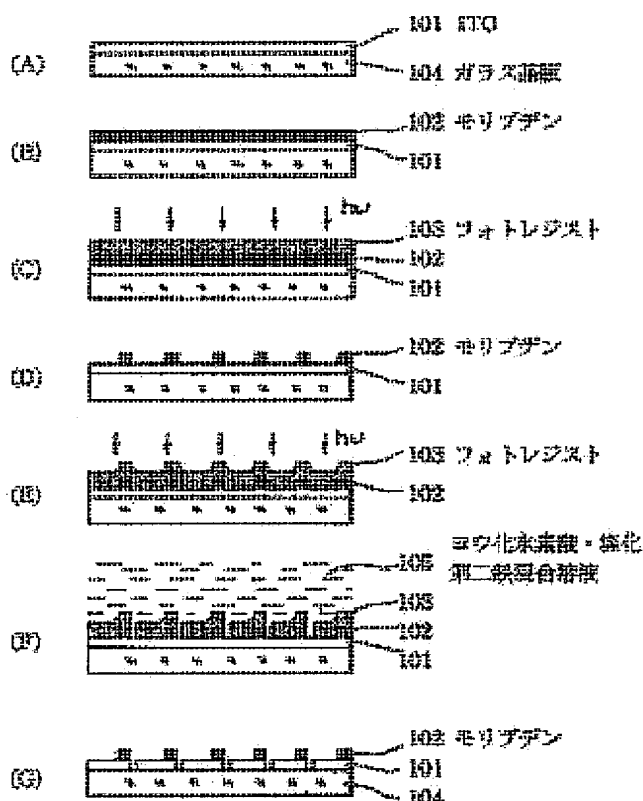
Also published as:

JP2814155 (B2)

US5296096 (A)

Abstract of JP 5005899 (A)

PURPOSE: To allow uniform etching and to decrease inter-electrode shorting by using the etching liquid contg. hydrogen iodide and ferric chloride as a solute in water. **CONSTITUTION:** An ITO(indium tin oxide) film 101 formed on a substrate 104 is etched by using the etching liquid 105 contg. the hydrogen iodide and ferric chloride as the solute in water to form fine patterns of ITO electrodes. The volume of hydroiodic acid, designated as Va, and the volume of an aq. ferric chloride soln., designated as Vb, are specified preferably to $0.1 \leq Vb/Va \leq 1.5$, more preferably $0.2 \leq Vb/Va \leq 1.0$ in the case of prepn. of the etching liquid by mixing, for example, the hydroiodic acid (47 to 57wt.% HI) and the aq. ferric chloride soln. (35wt.% FeCl₃) in order to prepare such etching liquid 105.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-5899

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1343		9018-2K		
H 0 5 K 3/06	P	6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-218071	(71)出願人	000001007 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成3年(1991)8月5日	(72)発明者	榎本 隆 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ ノン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平2-211626	(72)発明者	檀上 桂志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ ノン株式会社内
(32)優先日	平2(1990)8月13日	(72)発明者	島宗 正幸 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ ノン株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 渡辺 徳廣

(54)【発明の名称】 エッチング液およびそれを用いた液晶表示素子用基板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 均一なエッチングが可能で、電極間ショート
を大巾に低減できるエッチング液及びそれを用いた液晶
表示素子用基板の製造方法を提供する。

【構成】 水中に溶質としてヨウ化水素、塩化第二鉄を
含有するエッチング液、及び該エッチング液を用いて、
基板上に成膜したITO(インジウム チン オキシサイ
ド)膜をエッチングし、ITO電極微細パターンを形成
する液晶表示素子用基板の製造方法。エッチング液は、
ヨウ化水素酸(HI, 47~57wt%)と塩化第二鉄
水溶液(FeCl₃, 35wt%)の容積比が、1:
0.1~1.5の混合溶液が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水中に溶質としてヨウ化水素、塩化第二鉄を含有するエッチング液。

【請求項2】 前記ヨウ化水素の濃度をA (wt%)、前記塩化第二鉄の濃度をB (wt%)とすると、A、Bがそれぞれ $1.9 \leq A \leq 5.2$ (wt%)、 $3 \leq B \leq 2.1$ (wt%)を満たす請求項1記載のエッチング液。

【請求項3】 前記ヨウ化水素の濃度A (wt%)、前記塩化第二鉄の濃度Bがそれぞれ $2.4 \leq A \leq 4.8$ (wt%)、 $6 \leq B \leq 1.8$ (wt%)を満たす請求項2記載のエッチング液。

【請求項4】 ヨウ化水素酸 (HI, 4.7~5.7 wt%)と塩化第二鉄水溶液 (FeCl₂, 3.5 wt%)の容積比が、1:0.1~1.5の範囲の混合溶液である請求項1記載のエッチング液。

【請求項5】 ヨウ化水素酸 (HI, 4.7~5.7 wt%)と塩化第二鉄水溶液 (FeCl₂, 3.5 wt%)の容積比が、1:0.2~1:1の範囲の混合溶液である請求項4記載のエッチング液。

【請求項6】 ITO (インジウム チン オキシド) 膜上にモリブデン膜またはモリブデン合金膜のパターンがあるとき、ITO膜を選択的にエッチングする請求項1記載のエッチング液。

【請求項7】 水中に溶質としてヨウ化水素、塩化第二鉄を含有するエッチング液を用いて、基板上に成膜したITO (インジウム チン オキシド) 膜をエッチングし、ITO電極微細パターンを形成する液晶表示素子用基板の製造方法。

【請求項8】 前記ヨウ化水素の濃度をA (wt%)、前記塩化第二鉄の濃度をB (wt%)とすると、A、Bがそれぞれ $1.9 \leq A \leq 5.2$ (wt%)、 $3 \leq B \leq 2.1$ (wt%)を満たす請求項7記載の液晶表示素子用基板の製造方法。

【請求項9】 前記ヨウ化水素の濃度A (wt%)、前記塩化第二鉄の濃度Bがそれぞれ $2.4 \leq A \leq 4.8$ (wt%)、 $6 \leq B \leq 1.8$ (wt%)を満たす請求項8記載の液晶表示素子用基板の製造方法。

【請求項10】 ヨウ化水素酸 (HI, 4.7~5.7 wt%)と塩化第二鉄水溶液 (FeCl₂, 3.5 wt%)の容積比が、1:0.1~1.5の範囲の混合溶液である請求項7記載の液晶表示素子用基板の製造方法。

【請求項11】 ヨウ化水素酸 (HI, 4.7~5.7 wt%)と塩化第二鉄水溶液 (FeCl₂, 3.5 wt%)の容積比が、1:0.2~1:1の範囲の混合溶液である請求項10記載の液晶表示素子用基板の製造方法。

【請求項12】 ITO (インジウム チン オキシド) 膜上にモリブデン膜またはモリブデン合金膜のパターンがあるとき、ITO膜を選択的にエッチングする請求項7記載の液晶表示素子用基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エッチング液およびそれを用いてITO (インジウム チン オキシド) 電極微細パターンを形成した液晶表示素子用基板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、液晶素子の高精細化、大画面化に伴ない、ITO膜単体の抵抗値が大ききことから、これを補うために、通常ITOの電極パターンに沿って金属膜の配線パターンを形成することにより低抵抗化を実現している。このような金属配線を伴った画素電極パターンの代表的な製造工程は、図4 (A) ~ (F) に示す通りである。

【0003】 すなわち、まず、ガラス基板304上にITO301を成膜 (図4 (A) 参照) した後、ITO膜上にフォトレジスト303を塗布し、画素電極群のパターンを露光し (図4 (B) 参照)、現像、エッチングのフォトリソ工程によりITOの画素電極群のパターニングを行なう (図4 (C) 参照)。次に、ITOの画素電極群の上に金属薄膜302を成膜し (図4 (D) 参照)、その上にフォトレジスト303aを塗布し、金属配線パターンを露光し (図4 (E) 参照)、現像、エッチングのフォトリソ工程により金属配線のパターニングを行なうことにより形成される (図4 (F) 参照)。

【0004】 従来、上記の液晶表示素子用基板の製造方法において、基板上に成膜したITO膜をエッチングし、ITO電極微細パターンを形成するために使用するITOのエッチング液としては、例えば塩酸・塩化第二鉄混合溶液、塩酸・硝酸混合溶液などの塩酸系エッチング液、または臭化水素酸、ヨウ化水素酸等のハロゲン化水素酸系エッチング液が用いられてきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ITOのエッチング液として、上記の従来例で示した塩酸・塩化第二鉄混合溶液または塩酸・硝酸混合溶液などの塩酸系エッチング液を使用する場合には、次のような2つの欠点があった。

【0006】 ① ITOとフォトレジストの界面にエッチング液がしみ込み、ITOパターンにアンダーカットが生じ易く、液晶表示素子の高精細化にともなうパターンの微細化に適さない。② カラーフィルターなどの有機膜上にITOパターンを形成する場合において、上記と同様の理由からパターンエッジが乱れたり、有機膜とITOの界面で剥離が生じ、パターン形成が困難である。

【0007】 この様な欠点のある塩酸系エッチング液に対し、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等のハロゲン化水素酸系エッチング液を用いた場合、ITOパターンのアンダーカットが非常に小さく、微細化に適し、またカラーフィルターなどの有機膜上のITOパターン形成も可能で

ある。さらに、ITOのエッチング液として臭化水素酸またはヨウ化水素酸を用いる場合の長所として、金属配線（電極補助線）を形成するMo又はMo合金をエッチングすることなく、ITOだけを選択的にエッチングできる。

【0008】したがってITOの抵抗を補うための電極補助線を形成する場合、基板上にITO、金属被膜（Mo、Mo合金）の2層を一挙に成膜し、次に金属配線パターン、ITO電極パターンを順次パターンニングすることにより、同種の工程を2度経る作業工程の煩雑さを取り除き、また工程間で発生するゴミの付着や基板の欠けを極力減少させ、電極間ショートを低減することが可能となる。

【0009】この様な長所がある一方で、これらのハロゲン化水素酸系エッチング液は、ITOの膜質、ITOと下地基板の界面状態により、エッチングレートが敏感に影響を受けて変化するため、特に大面積微細加工（例えば300mm×300mm以上、2000×2000画素以上の液晶表示素子の加工）では、部分的なエッチング残りが生じ易く、電極ショートの原因になっている。

【0010】本発明は、上記従来例の問題点を解決するためになされたものであり、ITOのエッチング液として、ヨウ化水素酸と塩化第二鉄水溶液の混合溶液を用いることにより、上記の臭化水素酸又はヨウ化水素酸等のハロゲン化水素酸系エッチング液の長所である、（1）ITOのアンダーカットが小さい、（2）有機膜（カラーフィルター、パッシベーション）上のITOパターンニングが可能、（3）Mo又はMo合金との選択エッチングが可能である等の特性を保持しつつ、ITO膜質やITO-下地基板の界面の状態に悪影響を与えることなく均一なエッチングが可能で、電極間ショートを大巾に低減できるエッチング液、およびそれを用いた液晶表示素子用基板の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、水中に溶質としてヨウ化水素、塩化第二鉄を含有するエッチング液、および該エッチング液を用いて、基板上に成膜したITO（インジウムチン オキシライド）膜をエッチングし、ITO電極微細パターンを形成する液晶表示素子用基板の製造方法である。

【0012】本発明で用いられる金属配線材料としては、Mo、又はMoとTa、Ti、W、Cr、Alからなる群のうち少なくとも1つの金属とからなるMo合金を用いることができる。金属配線となる金属膜の膜厚は、通常500～5000Å、好ましくは1000～3000Åとするのが望ましい。

【0013】また、透明電極となるITO膜の膜厚は、通常500～3000Å、好ましくは700～2000

Åとするのが望ましい。

【0014】本発明のエッチング液は、ヨウ化水素濃度をA（wt%）、前記塩化第二鉄濃度をB（wt%）と表すとき、A、Bがそれぞれ $19 \leq A \leq 52$ （wt%）、 $3 \leq B \leq 21$ （wt%）を満たすのが好ましく、より好ましくは $24 \leq A \leq 48$ （wt%）、 $6 \leq B \leq 18$ （wt%）を満たすのが望ましい。

【0015】本発明のエッチング液を作製するために、例えばヨウ化水素酸（HI、47～57wt%）と塩化第二鉄水溶液（FeCl₃、35wt%）を混合して調製する場合には、ヨウ化水素酸の容積をV_a、塩化第二鉄水溶液の容積をV_bと表すとき、 $0.1 \leq V_b/V_a \leq 1.5$ とするのが好ましく、より好ましくは $0.2 \leq V_b/V_a \leq 1.0$ とするのが望ましい。V_b/V_a>1.5の範囲では、室温でヨウ素が沈澱し、実用上使用できなくなる場合がある。V_b/V_a<0.1の範囲では、ITO膜質や下地基板の影響を受け、エッチング特性が変化しやすいことがある。

【0016】また、 $0.2 \leq V_b/V_a \leq 1.0$ の範囲では、電極間ショート率の大幅な低減が可能である。

【0017】

【実施例】以下、図面を用いて本発明の実施例を説明する。

実施例1

図1（A）～（G）は本発明の液晶表示素子用基板の製造方法の第一の実施例を示す工程図である。同図において、まず、ガラス基板104上にITO101の薄膜を2000Åの厚さにスパッタリング法で成膜した後（図1（A）参照）、上記ITO膜上にモリブデン102の薄膜を3000Åの厚さに同様のスパッタリング法で成膜した（図1（B）参照）。

【0018】次に、上記成膜済み基板にフォトリソスト103を約1μmの厚みに塗布し、金属配線パターンマスクによりこれを露光し（図1（C）参照）、更に現像した後、燐酸-硝酸系エッチング液により室温で30秒間エッチングを行ない、モリブデン膜の金属配線パターンを形成した（図1（D）参照）。

【0019】次に、上記金属配線パターン形成済み基板に再度フォトリソストを約1μmの厚みに塗布し、これを画素電極パターンマスクによって露光した後、現像した（図1（E）参照）。現像後、ヨウ化水素酸（HI、57wt%）に対し塩化第二鉄水溶液（FeCl₃、35wt%）を容積比で30%含有する溶液105を、50℃の液温で120秒間エッチングを行なった後（図1（F）参照）、レジストを剥離し、ITO膜の画素電極パターンを形成した（図1（G）参照）。

【0020】このようにして形成されたパターンは、通常の工程、すなわち、図4（A）～（F）に示す様に、ITO膜の成膜およびパターン形成、次にモリブデン膜およびパターン形成からなる、成膜、フォトリソの2段

階の工程によるパターン形成と比較してほぼ同様のパターンニング性が得られた。さらに、ITO膜のエッチング液として用いたヨウ化水素酸と塩化第二鉄水溶液の混合溶液は、ヨウ化水素酸、臭化水素酸と同様にモリブデンに対するエッチング選択性に優れているため、通常用いられているエッチング液（塩酸-硝酸系または塩酸-塩化第二鉄系エッチング液）によるモリブデン膜の腐食が全く発生せず、極めて良好な金属配線のパターンが得られた。

【0021】次に、エッチング液として、上記実施例1*10

表 1

	ヨウ化水素酸・塩化第二鉄混合溶液	ヨウ化水素酸	臭化水素酸	塩酸・塩化第二鉄混合溶液
電極間	1	1	1	Mo 膜腐蝕によりパターン形成不可
ショート率	2×10^4	1.5×10^3	1×10^3	

【0023】表1の結果から明らかな様に、ヨウ化水素酸・塩化第二鉄混合溶液を用いることにより、ITO膜が均一にエッチング可能となり、電極間ショートの割合を、低減することができた。

【0024】実施例2

図2(A)～(F)および図3(G)～(M)は本発明の液晶表示素子用基板の製造方法の第二の実施例を示す工程図である。図2(A)～(F)、図3(G)～

(M)において、各記号はそれぞれ、204がガラス基板、206が着色樹脂膜、206aが206のうち光硬化した部分、207がフォトマスク、208～210がそれぞれ赤・緑・青のカラーフィルターパターン、211が保護層を表している。

【0025】本実施例の製造工程は、先ず、図2において、ガラス基板204上に感光性ポリアミド着色樹脂(PA-1012R、PA-1012G、PA-1012B、宇部興産社製)の着色樹脂膜206を塗布し(図2(A)参照)、フォトリソ工程により約 $1.5 \mu\text{m}$ の膜厚でカラーフィルターパターン206aを形成することをくり返し、カラーフィルターパターン赤208、緑209、青210を順次形成し、この上に感光性ポリアミド樹脂(PA-1000C、宇部興産社製)の保護層211を約 $2 \mu\text{m}$ の厚さに積層した(図2(A)～(f)参照)。

【0026】次に、図3において、上記カラーフィルターパターン形成済基板にITO201を厚さ約1000

*のヨウ化水素酸・塩化第二鉄混合溶液を使用した場合と、ヨウ化水素酸、臭化水素酸、塩酸・塩化第二鉄混合溶液を使用した場合の電極間ショート率を測定した結果を表1に示した。なお、電極間ショート率は $200 \mu\text{m}$ 巾、 $10 \mu\text{m}$ スペース、長さ 300mm のストライプパターンを用いて、オートプローバーにより電氣的に測定した。

【0022】

【表1】

Åにスパッタリング法により 250°C の加熱温度で成膜した(図3(G)参照)。

【0027】このようにして得られたカラーフィルター上のITO膜を形成した基板にフォトリソ212を塗布し、所定の電極パターンマスクにて露光、現象した後、ヨウ化水素酸・塩化第二鉄混合溶液5中で液温 50°C にてエッチングを行なった(図3(H)～(K)参照)後、フォトリソ212を剥離し、ITO膜の画素電極パターンを形成した(図3(L)～(M)参照)。

【0028】エッチング液として、ヨウ化水素酸(HI, 47wt%)の容積を1として、塩化第二鉄水溶液(FeCl_3 , 35wt%)の容積を0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0の割合の混合溶液を用いた。

【0029】この様にして形成されたITO電極のパターンは、いずれのエッチング液の場合も、エッチングによるパターンの細りや形状の不良を招くことなく良好なパターンとして形成された。また、ITO膜の下に、感光性ポリアミドの着色樹脂で形成されたカラーフィルターパターンは、全くダメージを受けることがなかった。

【0030】表2に本実施例で使用した各エッチング液と電極間ショートの割合を示した。

【0031】

【表2】

表 2

HI : FeCl ₃	1 : 0	1 : 0.05	1 : 0.1	1 : 0.2
電 極 間	1	1	1	1
ショート率	1.5×10^3	1.8×10^3	8×10^3	1.8×10^4

HI : FeCl ₃	1 : 0.3	1 : 0.5	1 : 1
電 極 間	1	1	1
ショート率	2×10^4	2.2×10^4	2.5×10^4

【0032】表2の結果から明らかな様に、ヨウ化水素酸1に対し塩化第二鉄水溶液の容積比を0.1以上とすることで、電極間ショート率を低減することができた。さらに、塩化第二鉄水溶液の容積比を0.2以上にすれば大巾な電極間ショート率の低減が可能となる。なお、塩化第二鉄水溶液の容積比が1.5を越えると室温でヨウ素が沈澱してしまうため実用上使用することができない。

【0033】実施例3

金属電極材料として、モリブデンのかわりにモリブデン-タンタル合金を用いた以外は実施例1と同様に液晶表示素子用基板を作製した。本実施例においても、実施例1と同様にITO膜の均一エッチング、電極間ショートの低減を達成し、良好な液晶表示素子用基板を得ることができた。

【0034】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば、ヨウ化水素と塩化第二鉄を含有するエッチング液を用いてITO電極微細パターンを形成することにより、カラーフィルター上のITOパターン形成、およびITO膜質やITO-下地基板の界面の状態に悪影響を与えることなく均一なエッチングが可能で、Mo、Mo合金との選択エッチングが可能となるだけでなく、電極間シ

ョートを大巾に低減でき、液晶表示素子用基板の製造の歩留りの大巾な向上が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶表示素子用基板の製造方法の第一の実施例を示す工程図である。

【図2】本発明の液晶表示素子用基板の製造方法の第二の実施例の前半の部分を示す部分工程図である。

20 【図3】本発明の液晶表示素子用基板の製造方法の第二の実施例の後半の部分を示す部分工程図である。

【図4】従来の液晶表示素子用基板の製造方法におけるパターン形成方法を示す工程図である。

【符号の説明】

101, 201, 301 ITO

102 モリブデン

302 金属薄膜

103, 212, 303a フォトレジスト

104, 204, 304 ガラス基板

30 【図5】ヨウ化水素酸・塩化第二鉄混合溶液

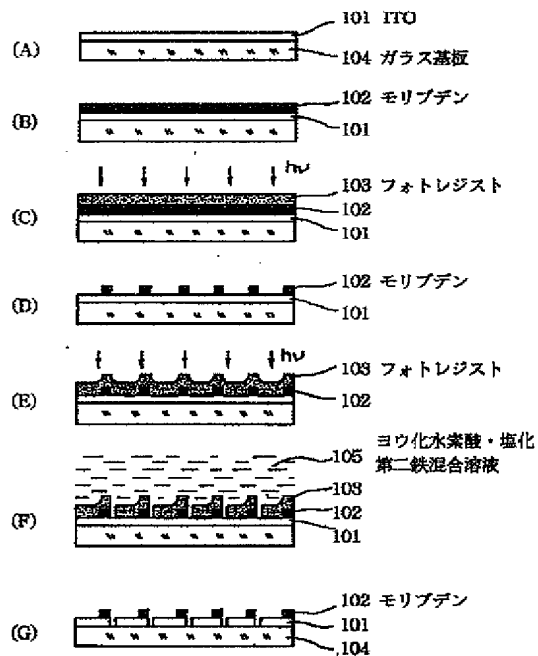
206 着色樹脂膜

207, 213 フォトマスク

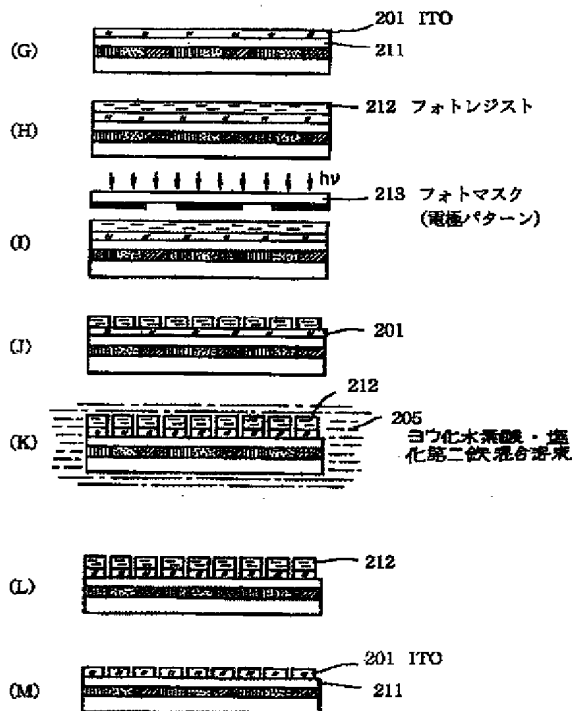
208, 209, 210 カラーフィルターパターン

211 保護層

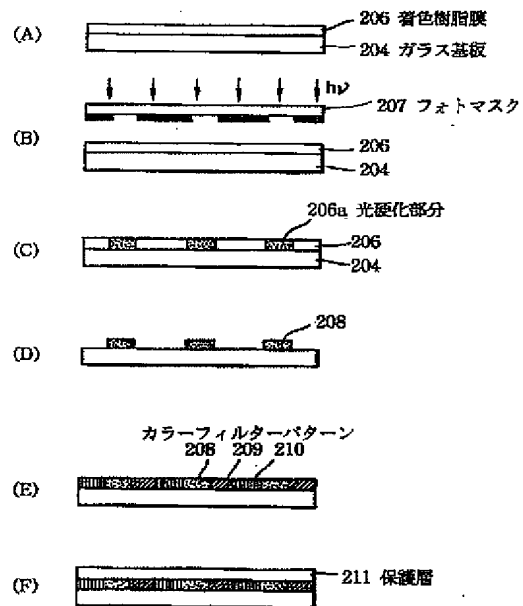
【図1】



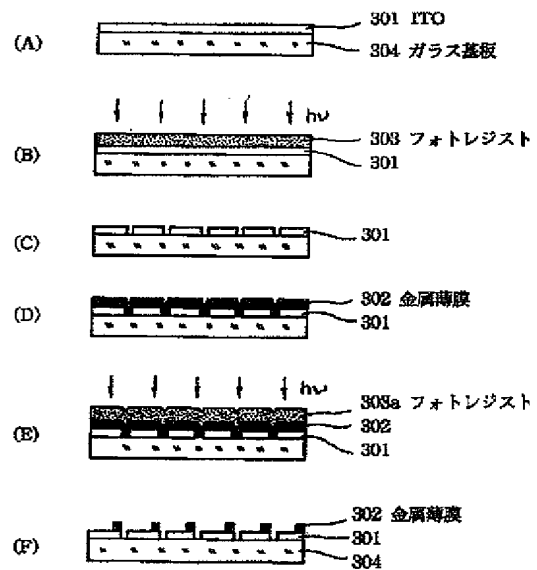
【図3】






【図2】



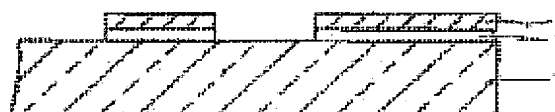
【図4】



MANUFACTURE OF CONDUCTIVE PATTERN OF TIN-ADDED INDIUM OXIDE (ITO) ON SUBSTRATE**Publication number:** JP6060744 (A)**Publication date:** 1994-03-04**Inventor(s):** MONIKA SUHORUTEN; YOHANESU ENGERUBERUTASU
ADORIA; YOHANESU UIRUHERUMUSU MARIA YA**Applicant(s):** PHILIPS NV**Classification:****- international:** C23F1/30; G02F1/1343; H01B13/00; H01L31/18; H05K3/06;
C23F1/10; G02F1/13; H01B13/00; H01L31/18; H05K3/06;
(IPC1-7): H01B13/00; C23F1/30; G02F1/1343; H05K3/06**- European:** G02F1/1343B; H01L31/18J**Application number:** JP19930049315 19930310**Priority number(s):** EP19920200732 19920313**Also published as:** EP0560442 (A1) EP0560442 (B1) US5366588 (A) DE69302936 (T2)**Abstract of JP 6060744 (A)**

PURPOSE: To selectively notch indium oxide (ITO) with tin-added without using material harmful to environment by adjusting an etching bath through diluting thick halogenic acid by liquid, having a dielectric constant lower than that of water.

CONSTITUTION: An ITO layer 2 is formed onto a glass substrate 1 and then is printedly formed by using an aqueous etching bath containing halogenic acid. In this case, the etching bath is prepared by diluting a thick halogen acid with a liquid having a dielectric constant lower than that of water. Acetic acid or methanol is used as the diluent, and the concentration of the diluent is made 25-75 capacity %, because the halogen acid is a thick hydrochloric acid, that is, an aqueous solution of the liquid, selected from a group composed of halogenic acid (for selectively etching ITO), acetic acid, and methanol; is used to metal melted into oxidation etching bath, particularly a metal selected from among a group composed of Mo, W, and TiW. Consequently, the layer 2 can be selectively used for a molybdenum layer without the use of FeCl₃ harmful to environment.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-60744

(43)公開日 平成 6年(1994) 3月 4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 0 3 D	7244-5G		
C 2 3 F 1/30		8414-4K		
G 0 2 F 1/1343		9018-2K		
H 0 5 K 3/06	M	6921-4E		
	P	6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-49315

(22)出願日 平成 5年(1993) 3月10日

(31)優先権主張番号 9 2 2 0 0 7 3 2 : 3

(32)優先日 1992年 3月13日

(33)優先権主張国 オランダ (NL)

(71)出願人 590000248

エヌ・ベー・フィリップス・フルーイラン
ベンファブリケン

N. V. PHILIPS' GLOEIL
AMPENFABRIEKEN

オランダ国 アインドーフェン フルーネ
ヴァウツウェッハ 1

(72)発明者 モニカ スホルテン

オランダ国 5621 ベーアー アインドー
フェン フルーネヴァウツウェッハ 1

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 5名)

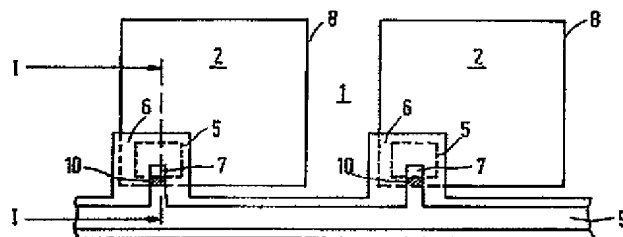
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基板上にスズ-添加酸化インジウム (ITO) の導電性パターンを製法する方法

(57)【要約】

【目的】 環境性、選択性を向上する。

【構成】 スズ-添加酸化インジウム (ITO) を、酢酸又はメタノールのような、水より低誘電率の液体を用いて例えば塩酸のような濃ハロゲン酸を希釈することによって得られるエッチング浴中でMo、W及びTiWの金属に対して選択的に蝕刻可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 スズー添加酸化インジウムの層を基板上に形成し、その後その層をハロゲン酸を含む水性エッチング浴を用いて印刷的に形成する方法において、そのエッチング浴を、濃ハロゲン酸を水より低誘電率の液体で希釈することによって調製することを特徴とする、基板上にスズー添加酸化インジウム（ITO）の導電性パターンを製造する方法。

【請求項2】 希釈剤として酢酸を用いることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 希釈剤としてメタノールを用いることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 使用されるハロゲン酸が濃塩酸であることを特徴とする請求項1～3のうちいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 希釈液の濃度が25～75容量%であるエッチング浴を用いることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 酸化エッチング浴中に溶解する金属、特にMo、W及びTiWよりなる群から選択される金属に相対してスズー添加酸化インジウム（ITO）を選択的にエッチングするための、ハロゲン酸並びに、酢酸及びメタノールよりなる群から選択される液体の水溶液からなるエッチング浴の使用法。

【請求項7】 25～75容量%の酢酸又はメタノールで濃塩酸を希釈することによりエッチング浴を調製することを特徴とする請求項6記載のエッチング浴の使用法。

【請求項8】 スズー添加酸化インジウム（ITO）のパターン及び酸化エッチング浴中に溶解する金属導電体からなり、スズー添加酸化インジウムのパターンを、濃ハロゲン酸を水より低誘電率を有する液体で希釈することにより調製するエッチング浴中で処理することにより得ることを特徴とする液晶表示装置のための支持プレートを製造する方法。

【請求項9】 支持プレートが液晶表示装置の能動プレートであり、このプレートがスズー添加酸化インジウム（ITO）の層及び、Mo、W及びTiWよりなる群から選択される金属の第1導電体並びに第1導電体上の絶縁体及び絶縁体上のMo、W及びTiWよりなる群から選択される金属の第2導電体からなるスイッチング素子を保持する基板からなり、前記スイッチング素子を、水より低誘電率の液体で濃ハロゲン酸を希釈することにより調製するエッチング浴を用いることによるパターンに応じてITO層をエッチングする印刷工程から得ることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】 使用されるハロゲン酸が濃塩酸であり、25～75容量%の濃度の酢酸又はメタノールで希釈されることを特徴とする請求項8又は9記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は基板上にスズー添加酸化インジウム（ITO）の導電性パターンを製造する方法に関し、この方法では、スズー添加酸化インジウムの層を基板上に形成し、その後でこの層をハロゲン酸を含む水性エッチング浴を用いて印刷的に形成する。

【0002】 又、本発明は液晶表示装置のための支持プレートを製造する方法に関し、この支持プレートはスズー添加酸化インジウムのパターン及び酸化エッチング浴中に溶解する金属の導電体を有し、特に金属はMo、W及びTiWよりなる群から選択される。

【0003】 更に、本発明は酸化エッチング浴中に溶解される金属に相対してITOを選択的にエッチングするために、ハロゲン酸並びに酢酸及びメタノールよりなる群から選択される液体の水溶液からなるエッチング浴の使用に関し、特に金属はMo、W及びTiWよりなる群から選択される。

【0004】

【従来の技術】 例えば、液晶表示装置（LCDs）のような電気光学表示装置、電子発光表示装置、光電池、及び固体状態映像センサの製造においてこのような方法が用いられる。LCDにおいては液晶媒体は2枚の平行なガラス支持プレート間に挟まれる。一般にスズー添加酸化インジウムのような半導体金属酸化物からなる透明な電極は媒体に面した支持プレートの面上に形成される。この材料を一般にITOとして表わし、スパッタリング、真空蒸着、化学蒸着又は相当する金属化合物の加水分解及び熱分解により層の形態で支持プレートに形成できる。ITO層は一般に20～400nmの範囲の厚さを有し、例えば2～10原子%のスズを含む。所望の電極パターンを適当な化学エッチング剤を用いて、パターンに応じてITO層をエッチングすることにより得る。

【0005】 米国特許第4,093,504号明細書には、ITOのパターンを製造する方法が開示されており、この方法では、フォトリソ層をITO層上に形成し、その後、フォトリソ層をパターン化した放射線に露光し、現像する。続いてITOを、塩酸及びFeCl₃の混合物からなるエッチング浴を用いてエッチングし、これによりITOパターンを形成する。FeCl₃が在るとITOのエッチング速度が上がる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 この既知の方法の欠点は、FeCl₃が環境に有害であることである。別の欠点はFeCl₃の酸化性能であり、これはITOのみならず、例えばMoのようなあるタイプのLCDパネルに存する幾つかの他の金属をも攻撃することである。このように、既知のエッチング浴は選択的なITOのエッチング剤ではない。本発明の目的は、上記欠点がなく、以下に詳述する利点を有する方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、序文に

記載した方法により、この目的を達成することができ、この方法はエッチング浴を濃ハロゲン酸を水より低誘電率(ϵ)を有する液体で希釈することにより調製することを特徴とする。適当なハロゲン酸は塩酸であるが他のハロゲン酸、即ち HBr 、 HI も好適に使用できる。又 HF もITOをエッチングするのに適しているが、この酸はITO層を形成している支持プレートのガラスも攻撃するという欠点を有している。濃臭化水素は水1 l 当たり9 mol の HBr を含んでおり、濃 HI は水1 l 当たり6 mol の HI を含み、濃塩酸は水1 l 当たり12 mol の HCl (37wt%の HCl)を含む。濃ハロゲン酸をITOをエッチングするのに使用できる。しかしながら、このような高濃度のハロゲン酸を有するエッチング浴は印刷工程で使用するフォトレジスト層も攻撃する。フォトレジスト層の攻撃は水でハロゲン酸を希釈することにより減少できるが、ITO層のエッチング速度を実質的に減少する。これにより加工時間が長くなってしまいか、所定の加工時間にて高加工温度となってしまうかである。

【0008】濃ハロゲン酸を水で希釈しないで水($\epsilon = 78.5$)より低誘電率の液体で希釈した場合はITOのエッチング速度は水-希釈ハロゲン酸浴におけるより速い。ハロゲン酸溶液中の解離していないハロゲン酸分子がITOのエッチングに対して関係しているという説明が可能である。ハロゲン酸分子の解離はハロゲン酸溶液を水より低誘電率の液体で希釈することによって減少する。適当な液体としては例えば酢酸($\epsilon = 6.15$)、メタノール($\epsilon = 32.6$)である。他の適当な液体は例えばエタノール($\epsilon = 24.3$)、プロパノール-1($\epsilon = 20.1$)及びイソプロパノール($\epsilon = 18.3$)である。前記液体は任意な割合にて濃ハロゲン酸と混合できる。酢酸で希釈したエッチング浴は、より低誘電率なので、同容量%のメタノールで希釈したエッチング浴におけるよりITO-エッチング速度が速い。希釈液の実際の濃度は25~75容量%の範囲である。より低濃度の希釈液では、フォトレジスト層を明らかに攻撃し、パターン鮮明度の劣化を招く。より高濃度の希釈液では、ITOエッチング速度は低下し、加工時間が長くなってしまふ。希釈液の実際の濃度は例えば50容量%であり、すなわち、このようなエッチング浴中の開始時の塩酸濃度は6 mol/l である。この程度の希釈では、塩酸はフォトレジスト層をほとんど攻撃せず、ITOの好ましいエッチング速度が得られる。アルカノール及び酢酸は従来使用されていた FeCl_3 より環境への害がかなり少ない。

【0009】又、本発明は液晶表示装置のための支持プレートを製造する方法にも関し、この支持プレートはスズ-添加酸化インジウム(ITO)のパターン及び酸化エッチング浴中に溶解する金属導電体を含み、この方法は、スズ-添加酸化インジウムのパターンを、濃ハロゲン酸を水より低誘電率の液体で希釈することにより調製

されるエッチング浴中で処理して得ることを特徴とする。このような支持プレートは能動及び受動プレートの両方の形態で液晶テレビスクリーン(LC-TV)中で使用される。能動プレートは基板として透明なガラスプレートを含み、この上に画素(pixels)に加えてパターン化したスイッチング素子が在る。このために、より良い画質及びコントラストが得られる。スイッチング素子は、TFT、(Thin Film Transistors)及びMIMスイッチ(Metal Insulator Metal)のダイオードスイッチでもよい。このようなスイッチング素子はしばしばMo、W又はTiWのような金属を含む。MIMスイッチング素子は例えば一連の第1Mo層、窒化ケイ素 SiN 、の絶縁層及び第2Mo層から構成され得る。スイッチング素子は適当なエッチング浴で種々の層をエッチングして、写真平版的に得られる。前記金属を含む能動プレートの製造においては既知のITO-エッチング浴は酸化エッチング浴であるので、この金属が攻撃されることをもたらすという問題が生じる。「酸化エッチング浴」の表現は、エッチング浴は例えば塩酸のような活性物質に加えて、 FeCl_3 、 H_2O_2 、 Ce(IV) 塩、硝酸、過マンガン酸塩又は二クロム酸塩のような酸化剤を含み、ITOと前記金属の両方のエッチングが生じることを意味していると理解すべきである。既知のエッチング浴は、Cr、Cu、Ni、及び特にMo、W及びTiWのような酸化エッチング浴中に溶解する金属に応じて選択的にITO層をエッチングすることができない。水-希釈ハロゲン酸はMoを攻撃しないが、ITO層のエッチング時間が長くなってしまふ。本発明の方法によると、Mo、W及びTiWのような金属が攻撃されることなく、選択的にITO層のエッチングが可能である。

【0010】本発明の方法は能動プレートの製造だけでなくLCDの受動プレートの製造においても有利に使用できる、又この工程ではいわゆるIC領域の例えばMoに対してITOを選択的にエッチングしなければならない。

【0011】適当な希釈液は例えば上記酢酸及びメタノールである。前記液は濃ハロゲン酸に25~75容量%、例えば50容量%の範囲の濃度で添加される。この濃度範囲外では上記欠点が生じる。

【0012】ハロゲン酸の水溶液及び水より低誘電率の液体、特に酢酸又はメタノールからなるエッチング浴を用いると、好ましいITOのエッチング速度とMo、W及びTiWのような金属に対して選択的にITOをエッチングする可能性とが有利に結びつく。

【0013】

【実施例】本発明を典型的な具体例及び図面によりより詳細に説明する。

【0014】実施態様1

120nmの厚さのITO層をガラスプレート上にスパッタ

10

30

40

50

する。スパッタ中、ガラスプレートの温度は 350℃である。酸化インジウムに加えて、ITO層は4原子%のスズを含む。ITO層を例えばフォトレジスト層(UCBより利用できるノボラックPFR3700)のような保護ラッカーで部分的に覆う。続いてこのITO層を30℃の温度のエッチング浴中でエッチングする。フォトレジスト層をエッチングし、リンスし、ストリップし、乾燥した後、ITO層の触刻深さをTencorAlpha-step 200により測定する。ITO層を触刻するために以下の3タイプのエッチング浴を用いた。

タイプA: 水($\epsilon=78.5$)で希釈した濃塩酸
 タイプB: メタノール($\epsilon=32.6$)で希釈した濃塩酸
 タイプC: 酢酸($\epsilon=6.19$)で希釈した濃塩酸
 各タイプのエッチング浴の希釈を0~100容量%で変化させ、ITO層の関連したエッチング速度を測定した。

【0015】図1に、ITO層のエッチング速度Rを、エッチング浴中の塩酸濃度 C_{HCl} の関数として、及び濃塩酸を希釈する液体(水、メタノール又は酢酸)の濃度 C_0 の関数としてプロットする。測定値(●)を有する曲線Aは濃塩酸を水で希釈したエッチング浴を用いた場合のITO層のエッチング速度を示す。測定値(×)を有する曲線Bは濃塩酸をメタノールで希釈したエッチング浴を用いた場合のITO層のエッチング速度を示す。測定値(○)を有する曲線Cは濃塩酸を酢酸で希釈したエッチング浴を用いた場合のITO層のエッチング速度を示す。

【0016】図1は、エッチング浴中のHCl濃度が等しい場合には ϵ 水> ϵ メタノール> ϵ 酢酸と順に希釈液の誘電率が減少するにつれてITO層のエッチング速度が高くなることを示す。濃塩酸を50容量%の水で希釈するとITO層のエッチング速度は3nm/minになる。濃塩酸を50容量%の酢酸で希釈すると、ITO層のエッチング速度は4倍速くなり、即ち12nm/minとなる。

【0017】実施態様2

図2~6はLCDのための能動プレート上にMIMスイッチング素子を製造する際における数段階を模式的に示した断面図である。酸化インジウム及び4原子%のスズからなる40nmの厚さのITO層2をガラス基板1上にスパッタする。30nmの厚さを有する第1モリブデン層3を前記ITO層上にスパッタする。続いて、ポジティブフォトレジスト層4(UCBから利用できるノボラックPFR3700)をスピンコーティングにより前記Mo層3上に形成する。慣行的なフォトレジスト法で、 $10\mu m \times 10\mu m$ の寸法の窓5をフォトレジスト層に形成する。得られた多層構造を図2に示す。続いてこの窓5にて、以下の組成のMoエッチング浴を用いてMo層3の窓をエッチングする。

40容量%のリン酸

2容量%の硝酸

33容量%の酢酸

25容量%の水

幾つかの場合では、TiW層をMo層3の代わりに用いた。この材料は水中の30容量%の H_2O_2 でエッチングできる。

【0018】続いて、窓5のITO層2を、濃塩酸(37重量%, 12mol/l)を酢酸で50容量%の濃度に希釈して調製するエッチング浴を用いて触刻する。結果的に、ITOエッチング浴は以下の組成を有する。

6mol/lのHCl

10 50容量%の酢酸

【0019】30℃にて、ITO層のエッチング速度は12nm/minである。フォトレジスト層4はMo層3上にまだ在る。本発明のエッチング浴は、Mo層3は攻撃を受けず、即ち、フォトレジスト層のエッチング不足は起こらないので、Mo層及びITO層中の窓の寸法も $10\mu m \times 10\mu m$ である。別の実施態様では、Mo層3の窓を蝕刻し、その後フォトレジスト層をストリッピング浴で処理することにより除去する。続いて、ITO層2を蝕刻し、この方法ではMo層は下のITO層のエッチングマスクとして事実機能する。このエッチング処理の後、図3に図示する構造が得られた。

【0020】70nmの厚さの窒化ケイ素の絶縁層6をMo層3上にスパッタする。この窒化ケイ素を、SF₆及びCCl₄の混合物のプラズマ中で反応性イオンエッチング(RIE)により、後に画素となる領域の上を写真平版的に除去する。この結果、図4に示す構造になる。Mo層3を上記したMoエッチング浴を用いて画素8の領域で触刻する。この方法で形成された構造を図5に示す。続いて、240nmの厚さを有する第2Mo層7をスパッタ及びその後の慣行的な写真平版方法で形成し、図6に示す構造を得る。

【0021】図7は、2つの画素及び2つのMIM構造を有するLC-TVの能動プレートの模式的な部分平面図である。この図はガラス基板1上のITO層を有する2つの画素8を示す。画素は窓5を有する。この窓を、Moの列電極9の下に延びる窒化ケイ素6で覆う。前記列電極を連結し、MIM構造のMo層7と一体にする。前記MIM構造はハッチングを付した領域10に位置し、2つのMo層間に挟まれた窒化ケイ素層からなる。前記MIM構造は $4\mu m \times 5\mu m$ の寸法を有する。図6は図7のI-I断面図である。

【0022】

【発明の効果】本発明の方法及びエッチング浴は環境に有害なFeCl₃を用いることなくMoについてITOを選択的に触刻でき、又、高エッチング速度を保持し、比較的低温のエッチング浴を用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ITO層のエッチング速度Rを、エッチング浴中の塩酸の濃度 C_{HCl} 及び希釈液の濃度 C_0 の関数として各々示す。

【図2】LCDのための能動プレート上のMIM構造の製造中のいくつかの段階を図す断面図である。

【図3】LCDのための能動プレート上のMIM構造の製造中のいくつかの段階を図す断面図である。

【図4】LCDのための能動プレート上のMIM構造の製造中のいくつかの段階を図す断面図である。

【図5】LCDのための能動プレート上のMIM構造の製造中のいくつかの段階を図す断面図である。

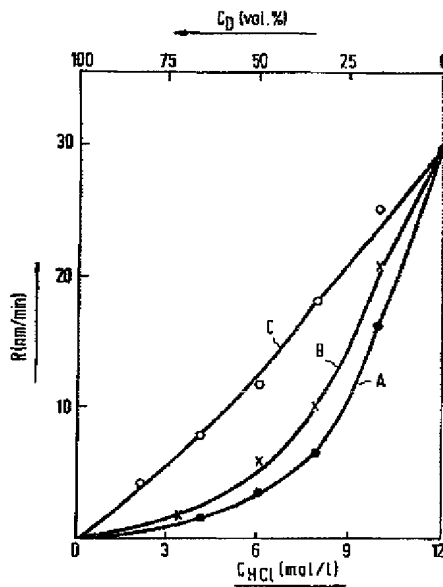
【図6】LCDのための能動プレート上のMIM構造の製造中のいくつかの段階を図す断面図である。

【図7】LCDのための能動プレートの部分平面図である。

* 【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ITO層
- 3 第1モリブデン層
- 4 ポジティブ フォトリソグレイ層
- 5 窓
- 6 窒化ケイ素の絶縁体
- 7 第2モリブデン層
- 8 画素
- 9 列電極
- 10 MIM構造

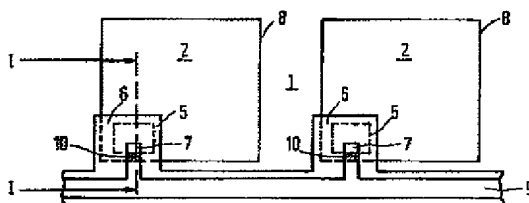
【図1】



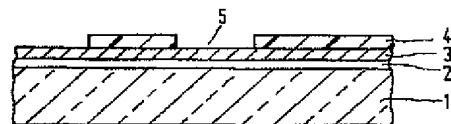
【図3】



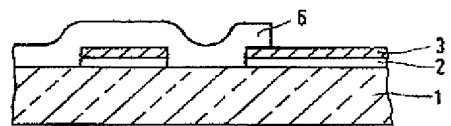
【図7】



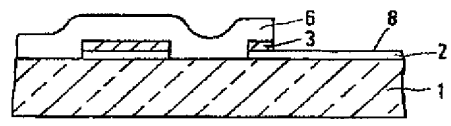
【図2】



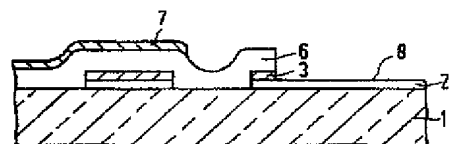
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 ヨハネス エンゲルベルタス アドリアヌ
ス マリア ファン デン メーラケル
オランダ国 5621 ベーアー アインドー
フェン フルーネヴァウツウェッハ 1

(72)発明者 ヨハネス ウィルヘルムス マリア ヤコ
プス
オランダ国 5621 ベーアー アインドー
フェン フルーネヴァウツウェッハ 1